

Japanese Patent Application Laid-Open No. 59-1352

Published on: January 6, 1984

Applicant: Okura Kogyo K.K.

Application No. 57-103614

Filing Date: June 15, 1982

1. Title of the Invention:

STRETCH BLOW CONTAINER COATED WITH MULTI-LAYER FILM
FOR CARBONATED DRINK

2. Claims:

1. A stretch blow container coated with a multi-layer film for carbonated drinks, obtained by closely bonding a multi-layer heat-shrinkable film having at least 2 layers of a hydrophobic thermoplastic resin layer and an ethylene-vinyl alcohol copolymer layer and excellent CO₂ barrier property to the whole peripheral surface of a body part of the stretch blow container or the whole peripheral surface extending from a shoulder upper part to a bottom of the container by heat shrinkage in such a manner that the hydrophobic thermoplastic resin layer is located at an outermost layer.

2. The stretch blow container coated with the multi-layer film for carbonated drinks according to claim 1, wherein the CO₂ transmission rate of the multi-layer heat-shrinkable film is at most 20 cc/m²·day (30°C, 67% RH).

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—1352

⑬ Int. Cl.³
B 65 D 23/08
25/34

識別記号

庁内整理番号
6552—3E
6247—3E

⑭ 公開 昭和59年(1984)1月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 多層フィルムを被覆した炭酸飲料用延伸ブロー容器

丸亀市中津町1304—1

⑯ 発明者 多田照雄

丸亀市郡家町重元1357—3

⑰ 特 願 昭57—103614

⑱ 出 願 人 大倉工業株式会社

⑲ 出 願 昭57(1982)6月15日

丸亀市中津町1515番地

⑳ 発 明 者 近藤和夫

㉑ 代 理 人 弁理士 大浜博

明 細 書

1. 発明の名称

多層フィルムを被覆した炭酸飲料用延伸ブロー容器

2. 特許請求の範囲

1. 延伸ブロー容器の胴部周囲全面又は、肩上部から底部にかかる胴部周囲全面に、疎水性熱可塑性樹脂層とエチレン—ビニルアルコール共重合体層とを有する二層以上のCO₂遮断性に優れた多層熱収縮フィルムを、前記疎水性熱可塑性樹脂層が最外層にある様にして熱収縮により密着させたことを特徴とする多層フィルムを被覆した炭酸飲料用延伸ブロー容器。

2. 多層熱収縮フィルムのCO₂透過度が20cc/m²day (30℃、67%RH)以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多層フィルムを被覆した炭酸飲料用延伸ブロー容器。

3. 発明の詳細な説明

本発明は多層フィルムを被覆した炭酸飲料用延

伸ブロー容器に関するものであり、さらに詳しくは延伸ブロー容器の胴部周囲全面又は、肩上部から底部にかかる胴部周囲全面に、疎水性熱可塑性樹脂(以下、TPと略称する)の層(以下TP層と略称する)とエチレン—ビニルアルコール共重合体(以下EVOHと略称する)の層(以下、EVOH層と略称する)とを有する二層以上のCO₂遮断性に優れた多層熱収縮フィルムを、TP層が必ず最外層にある様にして熱収縮により密着させたことを特徴とする多層フィルムを被覆した炭酸飲料用延伸ブロー容器に関するものである。

近年、ブロー成形法の進歩に伴い、ポリプロピレン(以下、PPと略称する)製延伸ブロー容器、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称する)製延伸ブロー容器が食品包装用に使用されており、特に従来ガラス容器で占められていた(コーラ類の)炭酸飲料容器分野においては、PET延伸ブロー容器が主流を占めようとしているのが現状である。しかしながらPET及び^{PP}延伸ブロー容器には、透明性、耐落下衝撃性、軽量性、

低コスト性に優れている反面、共に共通の欠点がある。すなわち、CO₂遮断性に劣っているという最大の欠点を有している為、炭酸飲料を充填した場合、CO₂が容易に容器外へ透過し、容器内のCO₂の圧力損失が大きくなるという問題点である。さらに炭酸飲料類は、比較的長期にわたり流通販売される為、容器内のCO₂の圧力損失の問題点は最も致命的であり、特に500ml程度の小容量サイズの延伸ブロー容器は、内容量に対する容器の表面積が大きくなる為、CO₂の圧力損失が大きくなりすぎ実用に供しがたいものである。現状の炭酸飲料業界では、2l程度の大容量サイズの延伸ブロー容器に炭酸飲料を充填した場合のCO₂の圧力損失は、約3ヶ月間で15%以内であることが炭酸飲料充填延伸ブロー容器の許容基準として知られているが、十分に満足されるものではなく、特に500ml程度の小容量サイズの場合は、上記許容基準を容易に越えてしまうという問題点がある。

本発明者等は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ね

り、容器内においては一定のCO₂の圧力損失を示す。さらに又プラスチックに対するCO₂の拡散係数は、ある一定条件下では各プラスチックについて一定であることが知られている。従つて、炭酸飲料充填延伸ブロー容器においても、ある一定条件下では延伸ブロー容器に対するCO₂の拡散係数は一定でありCO₂透過量は、時間の経過と共に増加し容器内のCO₂の圧力損失は増加する。

すなわち、炭酸飲料充填延伸ブロー容器におけるCO₂の圧力損失の過程を分析すると次の如くなる。

1. CO₂を多量に含んでいる炭酸飲料から延伸ブロー容器へのCO₂の溶解が進むと共に溶解したCO₂が容器外へ透過し始める。この段階でのCO₂の透過は、不定常状態でありCO₂透過量が少ない為CO₂の透過は、容器内のCO₂の圧力損失にあまり関係せず、主に延伸ブロー容器へのCO₂の溶解が関係する。

2. 容器に対するCO₂の溶解が一定値に達すると共に、CO₂の透過は大きくなり定常状態の透過へ

移った結果、2l程度の大容量サイズの延伸ブロー容器は勿論のこと500ml程度の小容量サイズの延伸ブロー容器でも、容器内のCO₂の圧力損失が少なく、しかも流通期間が長期に延長された場合においても、充分実用に供せられる炭酸飲料用延伸ブロー容器を発明するに至つたのである。

一般に、プラスチックの気体透過は、プラスチックで隔てられた系の濃度差、すなわち、分圧差のある場合に、その差を無くする方向に起り、その過程は、プラスチックへの気体の溶解及び拡散によるものであることが知られている。炭酸飲料充填延伸ブロー容器についても同様にCO₂を多量に含んでいる炭酸飲料から延伸ブロー容器へのCO₂の溶解及び拡散による透過が起る為、容器内においてはCO₂量が減少しCO₂の圧力損失となる。又、プラスチックに対するCO₂の溶解度は、ある一定条件下では、各プラスチックについて一定であることが知られている。従つて炭酸飲料充填延伸ブロー容器においても、ある一定条件下では、延伸ブロー容器に対するCO₂の溶解度は一定であ

移行し始め、その後定常状態となる。この段階で容器に対するCO₂の溶解に起因する圧力損失は一定となりCO₂の透過に起因する圧力損失は、時間の経過と共に大きくなる。

以上の如く、炭酸飲料充填延伸ブロー容器におけるCO₂の圧力損失の原因としては、延伸ブロー容器へのCO₂の溶解と延伸ブロー容器からのCO₂の拡散による透過によるものであることが挙げられる。従つて、炭酸飲料充填延伸ブロー容器におけるCO₂の圧力損失を防止する方法としては次の二方法がある。

- (1) 延伸ブロー容器へのCO₂の溶解性を低下させる方法。
- (2) 延伸ブロー容器からのCO₂の拡散による透過を低下させる方法。

一般に(1)を満足させれば(2)も同時に満足させることの出来るものが多いのであるが、(1)又は、(1)と(2)とを満足させる方法としては、CO₂の溶解性が低く且つ、CO₂の拡散による透過の低い熱可塑性樹脂、例えばEVOHを層成分とする多層延伸

ブロー容器を用いることが挙げられるが、これらの容器は製造が困難であり、又共押出成形が必要で非常にコストが高くなり過ぎる為実用性に乏しく、さらに又、内層と外層との接着性に劣る場合は、接着層も設けなければならないことから、さらにコストアップにつながるという問題がある。

本発明者等は、かかる事情を考慮し、低コストでしかも簡便な方法で炭酸飲料延伸ブロー容器におけるCO₂の圧力損失を小さくする方法を鋭意研究した結果、延伸ブロー容器からのCO₂の拡散による透過を防止すれば、容器内のCO₂の圧力損失はほとんど延伸ブロー容器へのCO₂の溶解のみに起因するだけとなり、容器内のCO₂の圧力損失を小さくすることが出来ることを発見した。すなわち、本発明者等は、延伸ブロー容器からのCO₂の拡散による透過を防止することにより容器内のCO₂の圧力損失を小さくする方法を研究した結果、延伸ブロー容器の胴部周囲全面又は肩上部から底部にかかる胴部周囲全面にCO₂遮断性に優れた熱収縮フィルムを熱収縮で密着させる方法により、

又、本発明は、炭酸飲料用延伸ブロー容器に使用されるCO₂遮断性に優れた多層熱収縮フィルムを熱収縮により密着させる為、炭酸飲料用延伸ブロー容器に対する形状適合性に優れている炭酸飲料用延伸ブロー容器を提供するものである。

尚、本発明を実施するに際して必要に応じてCO₂遮断性に優れた多層熱収縮フィルムに印刷を施すようにすれば、美観に優れたラベルとして使用することもでき、美麗な商品価値の高い炭酸飲料用延伸ブロー容器を提供することができる。即ち、現状の延伸ブロー容器には、印刷された熱収縮ラベルが使用されており、上記の場合は、この熱収縮ラベルをCO₂遮断性に優れた熱収縮ラベルに変えるだけ^で良い為、工程変更及び設備増加の必要性もなく、非常に簡便で且つ低コストでCO₂の圧力損失の防止を可能にするラベルとして使用することができるものである。

ここで、胴部周囲全面に多層フィルムを被覆した炭酸飲料用延伸ブロー容器の断面を第1図に示し、肩上部から底部にかかる胴部周囲全面に多層

CO₂の拡散による透過をほとんど防止出来、容器内のCO₂の圧力損失を小さくすることの出来ることが判明した。これは、延伸ブロー容器において、口部から肩部及び底部は比較的肉厚が厚い為、これらの部分からのCO₂透過が低く、透過したCO₂はほとんど胴部からの透過によるものであることを示していた。

尚、本発明において使用されるCO₂遮断性に優れた熱収縮フィルム用樹脂としては、EVOHが適しているが、EVOH層は湿気の増大によりCO₂遮断性が低下する為、湿気の影響を受けない様に、TP層が必ず最外層にある如くTP層を少なくとも片面に積層することが必要である。

即ち、本発明は、延伸ブロー容器の胴部周囲全面又は肩上部から底部にかかる胴部周囲全面に、TP層とEVOH層とから成る二層以上のCO₂遮断性に優れた多層熱収縮フィルムが、熱収縮により密着したことによりブロー容器内のCO₂の圧力損失が少ない炭酸飲料用延伸ブロー容器を提供するものである。

フィルムを被覆した炭酸飲料用延伸ブロー容器の断面を第2図に示す。又、CO₂遮断性に優れた多層熱収縮フィルムの断面を第3図～第5図に示す。図中、符号1は、延伸ブロー容器であり、2は、多層熱収縮フィルムである。さらに、3は、EVOH層、4は、TP層、5は、接着層を表す。

本発明において使用される延伸ブロー容器には、PET延伸ブロー容器とPP延伸ブロー容器とがあり、透明性、光沢性、剛性、等の点で、PET延伸ブロー容器が優れている。尚、延伸ブロー容器の製造方法としては、射出延伸ブロー成形法と押出延伸ブロー成形法とが代表的であり、その一例として射出延伸ブロー成形法について述べると、熱可塑性樹脂から成る有底バリソンを金型内に射出成形し、室温に冷却後延伸温度に再加熱し、延伸ブロー成形する方法が挙げられる。

次に、本発明に使用されるCO₂遮断性に優れた多層熱収縮フィルムについて説明すると、CO₂遮断層としては、EVOH層が使用される。EVOHはエチレン含有率20～60%、ケン化度90

%以上であることが好ましくエチレン含有率が20%以下であると、成形性が困難となり、エチレン含有率が60%以上及びケン化度90%以下であると、CO₂遮断性が低下する為、上記範囲にあることが好ましい。さらに、CO₂遮断性に優れた多層熱収縮フィルムは、CO₂透過度としては、特に10 cc/mday(30℃67%RH)以下、20 cc/mday(30℃67%RH)以下であることが好ましい。つまりCO₂透過度が20 cc/mday(30℃67%RH)よりも大きい場合は、容器からのCO₂の透過を遮断し容器内のCO₂の圧力損失を少なくするという効果が無くなってくるのである。

さらに又、CO₂透過度が20 cc/mday(30℃67%RH)以下である場合には、EVOH層の厚みは2μ以上あれば良いが成形加工性、製膜均一性及び実用性の面から3~20μの範囲が良好である。

一方、本発明に使用されるTPとしては、ポリエチレン、PP、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重

合体エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン三元共重合体等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体等のポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルと他のビニル系単量体との共重合体等のポリ塩化ビニル系樹脂、PETポリブチレンテレフタレート、エチレングリコール及びシクロヘキサジメタノールとテレフタル酸との脱水縮合物、ジメチルテレフタレートとポリテトラメチレンエーテルグリコールとのエステル交換物等のポリエステル系樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6,6等のポリアミド系樹脂、さらにポリカーボネート系樹脂等があり、これらの単独又は二種以上の混合物が挙げられる。又、これらのTPには滑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、

着色剤等の添加剤が必要に応じて添加される。さらに又、TP層とEVOH層との間に接着層を必要に応じて、設けることが出来る。従つて、構成としてはTP層/EVOH層、TP層/接着層/EVOH層、TP層/EVOH層/TP層、TP層/接着層/EVOH層/TP層、TP層/接着層/EVOH層/接着層/TP層が挙げられる。接着層は、多層熱収縮フィルムの製造方法により異なり、ドライラミネート法の場合は、~~多層熱収縮フィルムの製造方法により異なり、ドライラミネート法の場合は、~~例えば、二液反応型ポリウレタン系接着剤が使用され、押出ラミネート用アンカーコーティング剤が使用されるが、共押出成形の場合は、無水マレイン酸グラフト変性ポリオレフィン類、エチレン-酢酸ビニル共重合体部分ケン化物類が使用される。

次に本発明において使用される多層熱収縮フィルムの熱収縮性に関して説明すると、熱収縮性を有するのはEVOH層であつても良く、TP層であつても良く、又は両層が共に熱収縮性を有していても良く多層熱収縮フィルムが100℃5秒間

の熱風中で縦方向(以下MDと称す)が3~30%、好ましくは5~15%、横方向(以下TDと称す)が10~50%好ましくは20~40%の熱収縮性を有することが、延伸ブロー容器への形状適合性の点で望ましい。そのフィルムの製造方法としては、公知の方法により一軸又は二軸延伸されたEVOHにTPを押出コーティング又はドライラミネート法により積層する方法、さらに該積層物のEVOH面にTPを押出コーティング又はドライラミネート法により積層する方法、又は公知の方法により一軸又は二軸延伸されたTPにEVOHを押出コーティング又はドライラミネート法により積層する方法、さらに該積層物のEVOH面にTPを押出コーティング又はドライラミネート法により積層する方法、又は一軸延伸されたEVOHにTPを押出コーティング又はドライラミネート法により積層後、他方向に延伸する方法、さらに該積層物のEVOH面にTPを押出コーティング又はドライラミネート法により積層する方法、又は一軸延伸されたTPにEVOHを押

出コーティング又は、ドライラミネート法により積層後、他方向に延伸する方法、さらに該積層物のEVOH面にTPを押出コーティング又は、ドライラミネート法により積層する方法、又、EVOHとTPとから成る二層以上の未延伸積層物を共押出法又はドライラミネート法により作成し、その後公知の方法で一軸又は二軸延伸する方法等があり、特に限定されるものではないが、経済性を考慮すると共押出による積層延伸が望ましい。

又、本発明における多層熱収縮フィルムのシール方法としては、熱板シール、インパルスシール、溶融シール、高周波シール、超音波シール等の他、粘着テープ円筒状にする方法もあり、さらにシール形態としては、合掌シール、封筒貼りシール、合い紐を入れてシールする形態が挙げられるが、作業性及び外観的には、封筒貼りシールが望ましい。従つて、多層熱収縮フィルムの構成としては、TP層/EVOH層/TP層又は、TP層/接着層/EVOH層/接着層/TP層の構成が望ましい。しかし、ナイロン-6とEVOHとの組

み合わせの場合は、相互熱融着性が優れている為、二層構成でも封筒貼りシール性及び美感に優れた封筒貼りシールが可能である。このようにして、作成された円筒状の多層熱収縮フィルムを、熱収縮後において、延伸ブロー容器の肩上部から底部にかかる胴部周囲全面に適合する様に裁断し、これを容器の胴部にかぶせ、シユリンクトンネル内へ送入し、熱収縮で密着させることにより本発明の多層フィルムを被覆した炭酸飲料用延伸ブロー容器が製造される。

以上の如く、本発明は、CO₂遮断性に優れている多層熱収縮フィルムを現状にて使用されている熱収縮ラベルの代りに使用することにより、容器内のCO₂の圧力損失を防止出来、且つ工程変更及び設備増加の必要性も無い為非常に簡便で、しかも低コストで使用出来るという利点を有しており炭酸飲料業界に与える意義は、極めて大きいものである。

以下、実施例について説明する。

(実施例-1)

ナイロン-6層、/0μ厚み/エチレン含有率33%、ケン化度99%のEVOH層、/0μ厚みになる様にチューブラー法により共押出積層延伸を行い、EVOH面に印刷を施し、全体層20μの多層フィルムを作成した。この多層フィルムの熱収縮率は100℃の熱風中5秒間でMD:10%、TD:20%であり、CO₂透過度は4.1 cc/mday (30℃67%RH)であつた。この多層フィルムを使用して、EVOH面が、内面になる様に、且つ、PET延伸ブロー容器径よりも少し大きめの径になる様に封筒貼りシールを行い、熱収縮後において、内容積500ml胴部肉厚0.4mmのPET延伸ブロー容器の肩上部から底部にかかる胴部周囲全面に適合する様に、円筒状フィルムを一定長さに裁断し、これを容器の胴部にかぶせ100℃のシユリンクトンネル内へ5秒間送入し熱収縮により密着させた。この容器に100mlの水を充填し容器内のCO₂圧力が2.8 kg/cm²になる様にCO₂を封入し30℃で3ヶ月及び6ヶ月間保存した。3ヶ月後の容器内CO₂の圧力損失は

8.5%であり6ヶ月後の圧力損失は9.1%であつた。

(実施例-2)

ナイロン-6層、/0μ厚み/エチレン含有率33%、ケン化度99%のEVOH層5μ厚み/ナイロン-6層/0μ厚みになる様に、チューブラー法により共押出積層延伸を行い、ナイロン-6面に印刷を施し、全体層25μの多層フィルムを作成した。この多層フィルムの熱収縮率は、100℃の熱風中5秒間でMD:14%、TD:25%でありCO₂透過度は7.3 cc/mday (30℃67%RH)であつた。

以下、実施例-1と同様に実施した。

3ヶ月後のCO₂の圧力損失は9.2%であり、6ヶ月後の圧力損失は9.8%であつた。

(実施例-3)

PP層8μ厚み/無水マレイン酸変性PP層2μ厚み/エチレン含有率33%、ケン化度99%のEVOH層5μ厚み/無水マレイン酸変性PP層2μ厚み/PP層8μ厚みになる様にチュー

チューブラー法により共押出積層延伸を行い、PP面に印刷を施し、全体層25μの多層フィルムを作成した。この多層フィルムの熱収縮率は、100℃の熱風中MD:12%、TD:23%であり、CO₂透過度は2.8 cc/mday (30℃67%RH)であつた。

以下、実施例一ノと同様に実施した。

3ヶ月後のCO₂の圧力損失は6.7%であり、6ヶ月後の圧力損失は7.4%であつた。

(実施例一ノ)

チューブラー法により二軸延伸したエチレン含有率33%、ケン化度99%のEVOH層/0μ厚みのフィルムに印刷を施し、両側に二液反応型ポリウレタン系アンカーコーティング層を介して低密度ポリエチレンをそれぞれ/5μ厚みに押出コーティングし、全体層40μの多層フィルムを作成した。この多層フィルムの熱収縮率は、100℃の熱風中、5秒間でMD:11%、TD:23%であり、CO₂透過度は1.3 cc/mday (30℃67%RH)であつた。

/5μ厚みのフィルムに印刷を施し、両側に二液反応型ポリウレタン系アンカーコーティング層を介して低密度ポリエチレンをそれぞれ/5μ厚みに押出コーティングし、全体層45μの多層フィルムを作成した。この多層フィルムの熱収縮率は、100℃の熱風中、5秒間でMD:15%、TD:24%であり、CO₂透過度は9.6 cc/mday (30℃67%RH)であつた。

以下、実施例一ノと同様に実施した。

3ヶ月後のCO₂の圧力損失は7.8%であり、6ヶ月後の圧力損失は25.3%であつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は本発明の実施例にかかる多層フィルムを被覆した炭酸飲料用延伸ブロー容器の断面図であり、第3~5図は本発明の実施例において使用される多層熱収縮フィルムの断面図である。

1 延伸ブロー容器
2 多層熱収縮フィルム

以下、実施例一ノと同様に実施した。

3ヶ月後のCO₂の圧力損失は6.3%であり、6ヶ月後の圧力損失は6.6%であつた。

(実施例一ノ)

チューブラー法により二軸延伸した/0μ厚みのPPフィルムに印刷を施し、印刷面に二液反応型ポリウレタン系アンカーコーティングを行い、エチレン含有率33%、ケン化度99%のEVOHを/0μ厚みに押出コーティングし、その後EVOH面に/0μ厚みの二軸延伸PPフィルムをドライラミネート法により積層させ、全体層30μの多層フィルムを作成した。この多層フィルムの熱収縮率は、100℃の熱風中5秒間でMD:14%、TD:25%であり、CO₂透過度は3.2 cc/mday (30℃67%RH)であつた。

以下、実施例一ノと同様に実施した。

3ヶ月後のCO₂の圧力損失は7.3%であり、6ヶ月後の圧力損失は7.8%であつた。

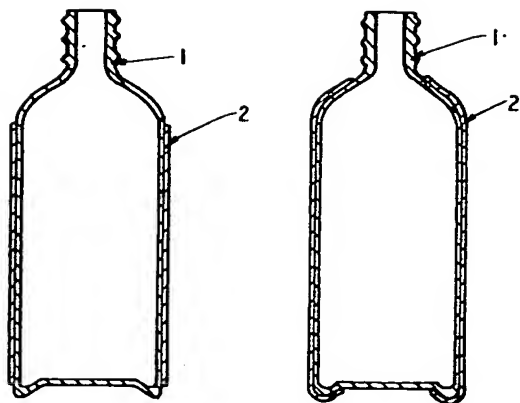
(比較例)

チューブラー法により二軸延伸したナイロン6、

3 EVOH層
4 T P 層
5 接着層

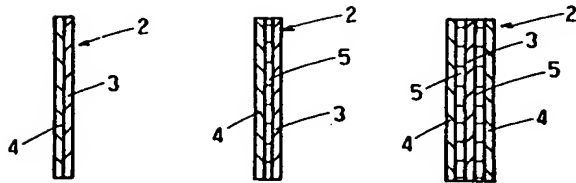
出願人 大倉工業株式会社
代理人 弁理士 大 浜 博





第1図

第2図



第3図

第4図

第5図